

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑧ 公開特許公報(A)

昭60-169444

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑫ 公開 昭和60年(1985)9月2日

C 07 C 89/98

7055-4H

B 01 J 31/12

7059-4G

C 07 C 88/08

7055-4H

審査請求 有 発明の数 1 (全8頁)

⑬ 発明の名称 芳香族カーボネートの改良製造方法

⑭ 特 願 昭59-266545

⑮ 出 願 昭59(1984)12月19日

優先権主張 ⑯ 1983年12月27日 ⑰ 米国(U S) ⑱ 565888

⑲ 発 明 者 ビクター・マーク アメリカ合衆国、インディアナ州、エバンスビル、マリーゴールド・コート、701番

⑳ 出 願 人 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1番

㉑ 代 理 人 弁理士 生 沼 徳 二

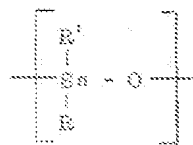
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

芳香族カーボネートの改良製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 触媒量の触媒の存在下でフェノール化合物を脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートと反応させることとなる、脂肪族芳香族カーボネート、脂肪族芳香族カーボネートおよびこれらの混合物から選択される芳香族カーボネートの製造方法であつて、一般式：



(式中、 $R$ は一個の炭化水素基から選択され、 $R^1$ は一個の炭化水素基から選択される)で表わされる繰返し構造単位を含有するポリマー性スズ化合物を触媒として使用することを特徴とする改良製造方法。

(2) 前記一個の炭化水素基が一個の脂肪族炭化

水素基および一個の芳香族炭化水素基から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(3) 前記一個の脂肪族炭化水素基がアルキル基およびシクロアルキル基から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の方法。

(4) 前記一個の芳香族炭化水素基がアリール基、アルキル基およびアルカリール基から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の方法。

(5)  $R$ および $R^1$ がアルキル基から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の方法。

(6)  $R^1$ がアルキル基から選択され、 $R$ がアリール基から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の方法。

(7) 前記アリール基がフェニルであることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の方法。

(8) 前記触媒量が、使用する脂肪族芳香族カーボネート反応体または脂肪族カーボネート反応

体の量を基準として約0.1〜約2.0重量%の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の方法。

(16) 前記触媒がポリ〔オキシ(ジブチルスタンニレン)〕であることを特徴とする特許請求の範囲第9項に記載の方法。

(17) 前記触媒がポリ〔オキシ(ジブチルスタンニレン)〕であることを特徴とする特許請求の範囲第9項に記載の方法。

(18) 前記触媒がポリ〔オキシ(ジブチルスタンニレン)〕であることを特徴とする特許請求の範囲第9項に記載の方法。

(19) 前記触媒がポリ〔オキシ(ブチルフェニルスタンニレン)〕であることを特徴とする特許請求の範囲第9項に記載の方法。

## 2. 発明の詳細な説明

### 発明の背景

従来、ジ脂肪族カーボネート、脂肪族芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートのような有機カーボネート類は、一般に有機塩基や無

機は、式： $AlX_3$ 、 $TiX_3$ 、 $UX_3$ 、 $TiX_3$ 、 $VOX_3$ 、 $VX_3$ 、 $ZnX_2$ 、 $FeX_3$  および  $SnX_4$  (ただし、Xはハロゲン、アセトキシ、アルコキシまたはアリールオキシである) を含む化合物である。

しかし、ジアルキルカーボネートがアルキルアリールカーボネートおよびジアリールカーボネート、特にジアリールカーボネートへ変換する事を現在利用し得るプロセスよりも高くするという観点からみて現状より効率的なエステル交換プロセスが開発されれば大変有利であろう。したがって、そのようなプロセスを提供することが本発明の目的である。

### 発明の概要

本発明は、現在使用されている従来のルイス酸触媒と比較して触媒活性が向上している触媒を使用して、ジ脂肪族カーボネートから脂肪族芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートを製造するためのエステル交換プロセスに係る。より詳細には、本発明は、オキシ(炭化水素二置換スタンニレン)のポリマーから選択される触媒を触

媒塩基のような酸触媒の存在下でのフェノール類またはアルコール類とホスゲンとの反応によって製造されている。しかし、ホスゲンが毒性であるために、これら有機カーボネートの製造に際しホスゲンの使用を避けると望ましいことがある。

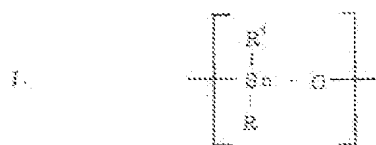
ジ脂肪族カーボネート、たとえばジアルキルカーボネート(炭酸ジアルキル)はホスゲンを使用しない他の触媒、すなわち一酸化炭素と酸素を用い触媒的にアルコール類から製造し得るので、これらのジ脂肪族カーボネートとフェノール類からホスゲンを用いないで脂肪族芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートを製造することが可能である。このようなホスゲンを用いない方法は米国特許第4,045,464号および第4,182,266号に開示されている。これらの特許には、ルイス酸触媒の存在下でのフェノール類とジアルキルカーボネートまたはアルキルアリールカーボネートとの反応によるアルキルアリールカーボネートおよびアリールカーボネートの製造が開示されている。これらの特許が開示しているルイス酸触

媒量で使用して脂肪族芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートを製造するためのエステル交換プロセスに係る。

### 発明の説明

エステル交換プロセスを介するジアルキルカーボネートからアルキルアリールカーボネートとジアリールカーボネートへの変換が、ポリマー性のオキシ(炭化水素二置換スタンニレン)触媒を触媒量で使用すると効率的にしかも容易に達成できることが発見された。

本発明のポリマー性オキシ(炭化水素二置換スタンニレン)触媒は次の一般式で表わされる繰り返し構造単位を含む。



ここで、Rは一個の炭化水素基から選択され、R<sup>1</sup>は一個の炭化水素基から選択される。

RおよびR<sup>1</sup>が表わす一個の炭化水素基は一個

の脂肪族炭化水素基および一個の芳香族炭化水素基から選択される。一個の脂肪族炭化水素基にはアルキル基とシクロアルキル基が含まれる。

RおよびR'が表わす好ましいアルキル基は炭素原子を1〜約12個含有するものであり、これには直鎖と分枝のアルキル基が含まれる。これらのアルキル基をいくつか例示すると、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、1,1-ジブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、ウンデシル等がある。好ましいシクロアルキル基は環炭素原子を4〜約7個含有するものである。これらのシクロアルキル基のいくつかの非限定例には、シクロブチル、シクロペンチル、メチルシクロヘキシル、シクロヘキシルおよびシクロヘプチルが含まれる。

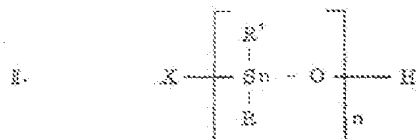
RおよびR'が表わす一個の芳香族炭化水素基にはアリール、アルアルキルおよびアルカリール基が含まれる。好ましいアリール基は炭素原子を6〜12個含有するものであり、フェニル、ビフェニルおよびナフチルが含まれる。Rおよ

びR'が表わす好ましいアルアルキルおよびアルカリール基は炭素原子を7〜約12個含有するものである。

式1の繰り返し構造単位を有する触媒のいくつかの非限定例としては、ポリ〔オキシ(ジブチルスタンニレン)〕、ポリ〔オキシ(ジオクチルスタンニレン)〕、ポリ〔オキシ(ブチルフェニルスタンニレン)〕、ポリ〔オキシ(メチルプロピルスタンニレン)〕、ポリ〔オキシ(ジフェニルスタンニレン)〕およびポリ〔オキシ(ジプロピルスタンニレン)〕が含まれる。

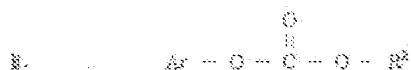
本発明のポリマー性のオキシ(炭化水素二置換スタンニレン)化合物はそのポリマー鎖中式1の繰り返し構造単位を約3〜約100個含有し得る。

より特定すると、本発明の方法で触媒として有用なポリマー性〔オキシ(炭化水素二置換スタンニレン)〕化合物は、次の一般式で表わし得る。



ここで、RおよびR'は上記に定義したとおりであり、XはOH基およびハロゲン基(塩素が好ましい)から選択され、nは3〜約100の値を有する正の整数であり、約4〜約50が好ましい。

本発明の方法で本発明の触媒少なくとも1種を触媒量で用いて製造し得る芳香族カーボネートには脂肪族芳香族カーボネートおよび芳香族カーボネートが含まれる。脂肪族芳香族カーボネートは次の一般式で表わし得る。



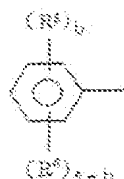
ここで、R<sup>2</sup>は一個の脂肪族炭化水素基から選択され、Arは一個の芳香族基から選択される。

R<sup>2</sup>が表わす好ましい一個の脂肪族炭化水素基はアルキル基およびシクロアルキル基である。好

ましいアルキル基は炭素原子を1〜約12個含有するものであり、これらのアルキル基には直鎖のアルキル基および分枝アルキル基が含まれる。これらのアルキル基のいくつかの非限定例としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、1,1-ジブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシルおよびヘプチルが含まれる。R<sup>2</sup>が表わす好ましいシクロアルキル基は環炭素原子を4〜約7個含有するものであり、これらにはシクロブチル、シクロペンチル、メチルシクロヘキシル、シクロヘキシルおよびシクロヘプチルが含まれるがこれらに限定されることはない。R<sup>2</sup>で表わされるより好ましい一個の脂肪族基は炭素原子を1〜約4個含有する低級アルキル基である。

Arが表わす一個の芳香族基には炭素原子を6〜12個含有するアリール基が含まれ、これらにはフェニル、ナフチルおよびビフェニルが含まれる。Arで表わされる好ましいアリール基は次の一般式を有するものである。

IV.



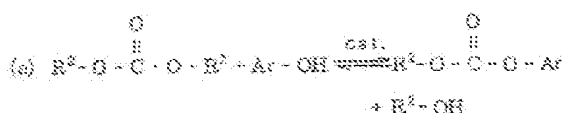
ここで、各  $R^2$  は独立して一個の炭化水素基およびハロゲン基から選択され、 $R^2$  は水素であり、 $s$  は 0 以上の値を有する整数である。

$R^2$  が表わす一個の炭化水素基にはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルカリール基およびアルアルキル基が包含される。

$R^2$  が表わす好ましいアルキル基は炭素原子を 1 個から 6 個含有するものであり、これらのアルキル基には直鎖のアルキル基および分枝アルキル基が包含される。好ましいシクロアルキル基は環炭素原子を 3 個から 6 個含有するものである。 $R^2$  が表わす好ましいアリール基は環炭素原子を 6 個から 10 個含有するものであり、フェニル、ナフチルおよびビフェニルを包含する。 $R^2$  が表わす好ましいアルアルキルおよびアルカリール基は炭素原

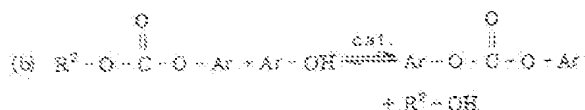
(ここで  $R^2$  は前に定義したとおりである) のジ脂肪族カーボネートと反応させて製造し得る。

このフェノールとジ脂肪族との反応は次式で表わし得る。



ここで、 $R^2$  と  $Ar$  は前に定義したものであり、 $cat.$  は触媒量の本発明の触媒である。

本発明のジ芳香族カーボネートは 2 つの方法のどちらで製造してもよい。第 1 の方法では、本発明の触媒の触媒量の存在下で式 III の脂肪族芳香族カーボネートをフェノール類の 1 種と反応させることを含む。この反応は次の一般式で表わし得る。



子を 1 個から 6 個含有するものである。

$R^2$  が表わす好ましいハロゲン基は塩素および臭素である。

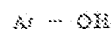
ジ芳香族カーボネートは次の一般式で表わし得る。



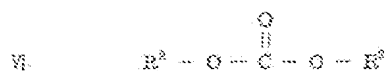
ここで、 $Ar$  は前に定義したものである。

式 V 中の  $Ar$  は両方が同一でもよいし、または互いに異なつていてもよい。

本発明の脂肪族芳香族カーボネートは、本発明の触媒を少なくとも 1 種触媒量で存在させて、次の一般式：

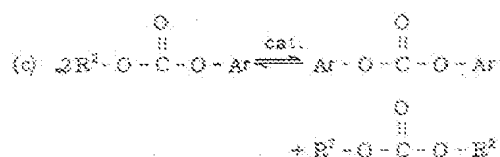


(ここで  $Ar$  は前に定義したとおりである) のフェノールを、次の一般式：



ここで、 $R^2$ 、 $Ar$  および  $cat.$  は前に定義したとおりである。

第 2 の方法は、触媒量の本発明触媒の存在下で脂肪族芳香族カーボネートをそれ自身かまたは他の脂肪族芳香族カーボネートと反応させることを含む。この反応は次の一般式で表わし得る。



ここで、 $Ar$ 、 $R^2$  および  $cat.$  は上で定義したものである。

式 (a)、(b) および (c) で示される反応は、触媒を使用するかまたはしない液相で、約 0°C から 300°C の温度、好ましくは約 150°C から 250°C の温度で行なうことができる。これらの反応は、大気圧以下から大気圧以上、たとえば約 0.1 個から 50 個気圧の範囲に亘る圧力で実施することができる。これらの反応は本発明の触媒の存在下では

大気圧で容易に進行する。

式(a)および(b)で示される反応は平衡反応であるので、反応が完全に終点に達するまで平衡点を連続的にシフトするように生成したアルコールを除去すると有利である。このアルコールは蒸留によつて除去するのが最も便利であるので、式(a)および(b)で示される反応式中の反応体を連続的に選別して副産物 $R^2-OH$ の沸点が反応体 $R^1-OH$ より低く、生成したら留去できるようにすると望ましい。このため、本発明のプロセスに好ましい反応体は、低級ジ脂肪族カーボネートまたは低級脂肪族芳香族カーボネートであり、すなわち、ジ脂肪族カーボネートおよび脂肪族芳香族カーボネート中の $R^1$ は炭素原子を1〜約4個含有する低級アルキル基である。

式(c)に示した反応によるジ芳香族カーボネートの製造も、副産物のジ脂肪族カーボネートを蒸留すると有利に行ない得る。ここでも同じ理由で、同時に生成するジ脂肪族カーボネートが容易に留去されるように脂肪族芳香族カーボネート反

が好ましく、フェノールを脂肪族芳香族カーボネートと反応させてジ芳香族カーボネートを生成するときにも通常過剰のフェノールを用いるのが好ましい。一般にジ芳香族カーボネートの製造には連続プロセスを使用するのが好ましいので、存在するジ脂肪族カーボネート反応体1モルにつきフェノールは2モルより多く使用するのが通常好ましい。

本明細書中で説明する交換反応で使用する本発明の触媒の量は触媒量である。触媒量とは、ジ脂肪族カーボネートとフェノール類から脂肪族芳香族カーボネートを、または脂肪族芳香族カーボネートとフェノール類からジ芳香族カーボネートを製造するためのエステル交換反応を触媒するのに有効な量を意味する。一般にこの量は、反応体として用いられるジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートの量に対して、約0.0/〜約2.0重量部の範囲であり、約0.1〜約1.0重量部が好ましい。

更に、本発明の触媒はどんなエステル交換反

応体が低級脂肪族芳香族カーボネートであると好ましい。すなわち、脂肪族芳香族カーボネート中の $R^2$ は炭素原子を1〜約4個含有する低級アルキル基であるのが好ましい。

本発明のジ芳香族カーボネートの製造において、反応プロセスを連続的にして同一の反応容器中で行なうと好ましい。すなわち、ジ脂肪族カーボネートとフェノールの反応が起こつて脂肪族芳香族カーボネートが生成し始めたら、生成した脂肪族芳香族カーボネートを除去することなくそのまま残置しているフェノール反応体と更に反応させてジ芳香族カーボネートを生成させることができる。

理論上はジ芳香族カーボネートを生成するにはジ脂肪族カーボネート1モル毎にフェノール2モルが必要とされるが、実際上はフェノール反応体を過剰に用いると一般に好ましい。すなわち、たとえば、ジ脂肪族カーボネートをフェノールと反応させて脂肪族芳香族カーボネートを生成させるときには一般に過剰のフェノールを使用するの

を触媒するにも有効であると思われる。これらのエステル交換反応には、エステル交換反応を介するポリカーボネートの生成がある。すなわち、本明細書の開示および実施例はジ脂肪族カーボネートおよび脂肪族芳香族カーボネートからそれぞれ脂肪族芳香族カーボネートおよびジ芳香族カーボネートを生成する反応に関するものであるが、本発明の触媒はエステル交換反応による他のエステル、特に芳香族エステルの製造にも有効であろう。

#### 好ましい具体例の説明

本発明をより詳しくかつ明らかに説明するために以下に実施例を挙げる。以下の実施例は本明細書中に開示しかつ特許請求の範囲に定義した本発明を限定することなく例示するものと考えられたい。実施例中他に特記しない限り部およびgは全て重量基準である。

次の実施例1〜3は、本発明の範囲から外れるルイス酸触媒を使用する脂肪族芳香族(アルキルアリール)カーボネートおよびジ芳香族(ジア

リール)カーボネートの製造例であり、これらの実施例は比較のためだけのものである。

#### 実施例 1

機械的スターラー、温度計および長さ/フィートのカラムを備え、螺旋状ガラスを充填し、温度計と蒸流冷却器のついた蒸留ヘッドでフタをした500ccタフラスコに、フェノール18.82g(0.25モル)とマレイン酸ジブチルスズ触媒4gを入れる。この混合物を撹拌しながら180℃まで加熱する。この温度に達したら、ジエチルカーボネート(炭酸ジエチル)29.5g(0.25モル)を1時間かけて滴下漏斗から滴下する。ジエチルカーボネートの滴下が完了した後、遊離したエチルアルコールを蒸留によつて反応混合物から連続的に除去する。反応を24時間継続する。24時間の反応時間終了時に水流ポンプによつて減圧にして反応混合物中に残存する未反応フェノールを蒸留放散せしめる。残った反応混合物を秤量しガスクロマトグラフィーによつてエチルフェニルカーボネートとジフェニルカーボネートを

分析する。結果は後掲の表1に示す。

#### 実施例 2

マレイン酸ジブチルスズ触媒4gの代わりにジブチルスズジブトキシド触媒4gを用いる以外はほぼ実施例1の手順を繰り返す。結果を後掲の表1に示す。

#### 実施例 3

マレイン酸ジブチルスズ触媒4gの代わりにトリフェニルスズハイドロキサイド触媒4gを用いる以外はほぼ実施例1の手順を繰り返す。結果を後掲の表1に示す。

以下の実施例では、本発明の触媒を用いて、ジ脂肪族(ジアルキル)カーボネートから脂肪族芳香族(アルキルアリール)カーボネートおよびジ芳香族(ジアリール)カーボネートを製造する例を示す。

#### 実施例 4

機械的スターラー、温度計および長さ/フィートのカラムを備え、螺旋状ガラスを充填し、温度計と蒸流冷却器のついた蒸留ヘッドでフタをし

た500ccタフラスコに、フェノール18.82g(0.25モル)とポリ[オキシ(ジブチルスタンニレン)]触媒4gを入れる。この混合物を撹拌しながら180℃まで加熱する。この温度に達したら、ジエチルカーボネート29.5g(0.25モル)を1時間かけて滴下漏斗から滴下する。ジエチルカーボネート滴加終了後、遊離したエチルアルコールを蒸留によつて反応混合物から連続的に除去する。反応を24時間継続する。24時間の反応時間が経過したら、反応混合物を水流ポンプによつて減圧にして残存する未反応フェノールを溜去放散せしめる。残った反応混合物を秤量し、エチルフェニルカーボネートとジフェニルカーボネートをガスクロマトグラフ分析する。結果を後掲の表1に示す。

#### 実施例 5

反応を2時間行なう以外はほぼ実施例4の手順を繰り返す。表1に結果を示す。

#### 実施例 6

反応を24時間実施する以外はほぼ実施例4

の手順を繰り返す。結果を表1に示す。

#### 実施例 7

ポリ[オキシ(ジブチルスタンニレン)]触媒4gの代わりにポリ[オキシ(ジオクチルスタンニレン)]触媒4gを用い、かつ反応を24時間実施する以外はほぼ実施例4の手順を繰り返す。結果を表1に示す。

#### 実施例 8

ポリ[オキシ(ジブチルスタンニレン)]触媒4gの代わりにポリ[オキシ(ブチルフェニルスタンニレン)]触媒4gを用い、かつ反応を24時間行なう以外はほぼ実施例4の手順を繰り返す。結果を表1に示す。

#### 実施例 9

ジエチルカーボネート29.5g(0.25モル)の代わりにジメチルカーボネート22.5g(0.25モル)を用い、かつ反応を24時間行なう以外はほぼ実施例4の手順を繰り返す。結果を表1に示す。

#### 実施例 10

ポリ[オキシ(ジブチルスタンニレン)]触

係 47 の代わりにポリ（オキシ（ジブチルスチレン  
ニレン））触媒 7 を用いる以外はほぼ実施例 4  
の手順を繰り返す。結果を表 1 に示す。

表 1

実施例 No.	触媒量 (g)	反応時間 (時)	アルキルアリール カーボネート (モル%)	ジアリール カーボネート (モル%)	ジアリールカーボネート収率 (理論値のモル%)
1	40	24	7.8	8.0	19.0
2	40	24	5.2	1.0	2.4
3	40	24	6.0	0	0
4	40	5	10.3	4.4	10.5
5	40	7	9.8	6.8	16.3
6	40	23	5.0	26.1	62.4
7	40	24	1.1	32.2	77.0
8	40	24	10.2	10.8	25.8
9	40	24	0	16.0	67.8
10	1.0	24	0	15.7	67.2

実施例 1/1

フェノール 188.2g (2.0モル) の代わりに、  
2,6-キシレンール 244.2g (2.0モル) を用い、  
かつ反応を 24 時間行なう以外はほぼ実施例 4 の  
手順を繰り返す。 24 時間の反応時間終了時に、  
ジエチルカーボネートがエチル 2,6-キシリルガ  
ーボネートに変換されていることがガスクロマト  
グラフ分析で確認される。 ガスクロマトグラフ  
ィーでエチル 2,6-キシリルカーボネートの出現  
ピークは 7.03 分である。 同様な条件下でエチル  
フェニルカーボネートの出現ピークは 5.64 分で  
ある。

実施例 1/2

フェノール 188.2g (2.0モル) の代わりに、  
2-クロロフェノール 200g (2.0モル) を用いる  
以外はほぼ実施例 4 の手順を繰り返す。 ガスク  
ロマトグラフ分析によつて、エチル 2-クロロフ  
ェニルカーボネートとビス(2-クロロフェニル)  
カーボネートが生成物として測定される。 エチ  
ル 2-クロロフェニルカーボネートのガスクロマ

特開明 60-163444 (8)

トグラフ分離時間は 7.35 分であり、ビス(2-ク  
ロロフェニル)カーボネートのガスクロマトグラ  
フ分離時間は 15.64 分である。

表 1 のデータが示しているように、本発明の  
触媒は本発明のエステル交換反応プロセスにおい  
て従来のルイス酸触媒 (実施例 1-3) よりも効  
率的である。 実施例 6-10 と実施例 1-3 を  
比較するとわかるように、同様な反応時間の場合、  
本発明のポリマー触媒を用いると本発明の範囲か  
ら外れる従来のルイス酸触媒を用いたときよりも  
かなり多い量のジフェニルカーボネートが生成す  
る。

上述の教示に照らして本発明の他の修正およ  
び変形が可能であることは明らかである。 した  
がつて、上記の本発明の特定具体例において特許  
請求の範囲に定義した本発明の範囲内で変更をな  
し得るものと理解されたい。

特許出願人 ゴムラ・エレクトリック・カンパニー  
代理人 (7630) 生 須 壽 二